

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260562

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 10-074938

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 09.03.1998

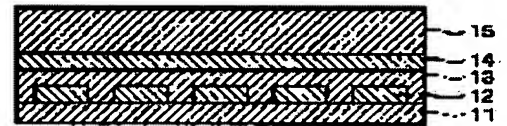
(72)Inventor : ARAI MICHIO
YAMAMOTO HIROSHI

(54) ORGANIC EL COLOR DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL color display highly reliable and easy to be manufactured at low cost.

SOLUTION: This organic EL color display is produced by successively forming a fluorescent conversion layer containing phosphor substances and/or a color filter layer 12, an organic layer 13, a barrier layer 14, and an organic EL structural body 15 on a substrate 11 and the organic layer 13 is of thermosetting type resin or ultraviolet curable resin and the barrier layer 14 contains silicon oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-260562

(43)公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

Z

33/10

33/10

33/12

33/12

E

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-74938

(22)出願日

平成10年(1998) 3月 9 日

(71)出願人

000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者

荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(72)発明者

山本 洋

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74)代理人

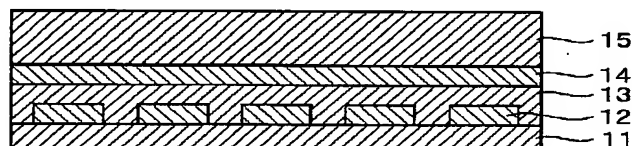
弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機ELカラーディスプレイ

(57)【要約】

【課題】 信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機ELカラーディスプレイを提供する。

【解決手段】 本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリヤー層と、有機EL構造体とを順次有し、前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリヤー層が酸化ケイ素を含有している。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機 E L 構造体とを順次有し、前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層が酸化ケイ素を含有している有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 2】 前記バリアー層の平均表面粗さ (Ra) が 2 ～ 5 0 n m である請求項 1 の有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 3】 前記有機層がアクリル樹脂である請求項 1 または 2 の有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 4】 前記バリアー層の波長 6 3 2 n m における屈折率が 1. 4 0 ～ 1. 5 5 である請求項 1 ～ 3 のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 5】 前記酸化ケイ素が SiO_x ($x = 1. 8 \sim 2. 2$) である請求項 1 ～ 4 のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 6】 前記バリアー層の発光光の透過率が 8 0 % 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

【請求項 7】 前記バリアー層がスパッタ法で成膜されたものである請求項 1 ～ 6 のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機 E L 発光素子（以下、有機 E L 素子ともいう）を有するディスプレイに関し、さらに詳細には、カラーディスプレイに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、有機 E L 素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム (ITO) などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体 (Alq3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、1 0 V 前後の電圧で数 1 0 0 から数 1 0, 0 0 0 cd/m² と極めて高い輝度が得られることで注目されている。

【0 0 0 3】 ところで、このような有機 E L 素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する場合、例えば、発光体自体の発光色を変化させるか、あるいは、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を用いて青、緑、赤の 3 元色を得るといった手法が一般的である。

【0 0 0 4】 発光体自体の発光色を変化させる試みとし

ては、例えば SID 96 DIGEST・18514.2: Novel Transparent Organic Electroluminescent Devices G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson に記載されたカラー発光素子が知られている。しかし、ここに記載されているカラー発光素子 (heterostructure organic light emitting devices) は、R, G, B 各々に対応した発光層 (Red ETL, Green ETL, Blue ETL) を有する多層構造であり、各発光層毎に陰電極と陽電極とを用意しなければならない。そのため、構造が複雑になり、製造コストも高くなるという問題がある。また、各色の寿命が異なるため、使用に従い色バランスが崩れてくるという不都合もある。

【0 0 0 5】 一方、単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを組み合わせてカラーディスプレイとする方法は、単独の有機 E L 素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。しかし、有機 E L 構造体上に所定のパターンで蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を設けることは、パターンニング技術や有機 E L 構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機 E L 構造体を積層すると、段差ができていて、断切れ（膜の不連続部分）が生じ、配線がつけられなくて電流が流れないために、有機 E L 素子として機能しなくなってしまうという問題があった。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機 E L カラーディスプレイを提供することである。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 上記目的は下記の本発明により達成される。

【0 0 0 8】 (1) 基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機 E L 構造体とを順次有し、前記有機層が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層が酸化ケイ素を含有している有機 E L カラーディスプレイ。

(2) 前記バリアー層の平均表面粗さ (Ra) が 2 ～ 5 0 n m である上記 (1) の有機 E L カラーディスプレイ。

(3) 前記有機層がアクリル樹脂である上記 (1) または (2) の有機 E L カラーディスプレイ。

(4) 前記バリアー層の波長 6 3 2 n m における屈折率が 1. 4 0 ～ 1. 5 5 である上記 (1) ～ (3) のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

(5) 前記酸化ケイ素が SiO_x ($x = 1. 8 \sim 2. 2$) である上記 (1) ～ (4) のいずれかの有機 E L カラーディスプレイ。

2)である上記(1)～(4)のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

(6) 前記バリアー層の発光光の透過率が80%以上である上記(1)～(5)のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

(7) 前記バリアー層がスパッタ法で成膜されたものである上記(1)～(6)のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0010】本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、有機層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有する。前記有機層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層は酸化ケイ素 SiO_x を含有している。

【0011】基板とその上の蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを有機層で覆い、平坦化することで、その上に有機EL構造体を積層しても断切れが生じることがなくなり、信頼性の高い有機ELカラーディスプレイを容易に製造できる。しかしながら、有機層に有機EL構造体を直接積層すると、特に有機EL構造体の積層時や駆動時の熱により、有機層の成分が揮発し、それが有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。そこで、 SiO_x を含有するバリアー層を有機層と有機EL構造体との間に積層することにより、有機層成分の有機EL構造体への拡散を防止して、素子の劣化を防ぐ。また、有機EL素子は水分に非常に弱い、バリアー層は有機EL構造体を外気や水分等からも保護し、素子の保存性、耐久性を向上させる。

【0012】有機層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、熱硬化型樹脂が硬化の際の熱によって有機層表面がより平坦化されるので好ましい。中でも、アクリル樹脂が特に好ましい。樹脂は一種を用いても、二種以上を併用してもかまわない。有機層は、通常、基板、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に塗布し、熱硬化または紫外線硬化して成膜する。通常の熱硬化型樹脂の硬化温度は140～180℃程度である。紫外線硬化型樹脂の場合、通常、積算光量が1000～10000mJとなるようにUV光を照射する。

【0013】また、有機層の発光光の透過率が90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得られなくなる傾向がある。

【0014】また、有機層上面と基板との距離は、本発明の効果が得られれば特に制限されない。

【0015】バリアー層の632nmにおける屈折率は

1.40～1.55、好ましくは1.44～1.48である。屈折率がこれより高いと、有機層中の成分に対するバリアー性がなくなってしまう。低いと、水分等に対するバリアー性がなくなってしまう。

【0016】バリアー層は、 SiO_x 以外に、不可避不純物として、N、C、Ar等を0.5wt%以下含有していてもよい。

【0017】 SiO_x のxは1.8～2.2、特に1.90～2.05であることが好ましい。xがバリアー層全体の平均値としてこのような値であれば、xの値は厚さ方向に勾配をもっているもよい。

【0018】バリアー層表面の平均表面粗さ(Ra)は、2～50nmが好ましい。また、最大表面粗さ(Rmax)は、10～50nmが好ましい。バリアー層表面で膜の平坦性が悪くなると、電流リークやダークスポットが発生する要因となる。そのため、適当な成膜条件を選び、異常粒成長を抑え、ホール注入電極に接する界面の平均表面粗さ(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)を上記範囲内にすることが好ましい。

【0019】また、バリアー層の発光光の透過率が80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得られなくなる傾向がある。

【0020】また、バリアー層の膜厚は、前記の範囲内であれば特に制限されないが、5～50nm、特に10～30nmであることが好ましい。

【0021】この SiO_x を含有する膜は、プラズマCVD法等によっても成膜できるが、スパッタ法で成膜することが好ましい。上述のような膜を形成するためには、特にRF電源を用いた高周波スパッタ法が好ましい。プラズマCVD法では、反応ガスによって水素が膜中に混入する可能性が高く、それによって水分に対するバリアー性が劣化してしまうことがある。

【0022】スパッタ法を用いて成膜する場合、スパッタガスには、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0023】Ar、Kr、Xeは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大いため、好ましい。Ar、Kr、Xeガスを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことにより、粒成長が抑制され、膜表面がよりスムーズになる。

【0024】スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、基板ターゲット間距離の積は20～60Pa・cm、特に30～50Pa・cmの範囲が好ましい。この条件であればいずれのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特

に Ar を用いることが好ましい。

【0025】スパッタ法としては、RF スパッタ法を用いることが好ましい。RF スパッタ装置の電力は 10 ~ 100 W/cm² の範囲が好ましい。周波数は 13.56 MHz が好ましい。成膜レートは 5 ~ 50 nm/分の範囲が好ましい。成膜中の圧力は 0.1 ~ 1 Pa の範囲が好ましい。

【0026】本発明の有機 EL カラーディスプレイの構成例を図 1 に示す。図 1 に示される有機 EL カラーディスプレイは、基板 11 上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層 12 と、有機層 13 と、バリヤー層 14 と、有機 EL 構造体 15 とを順次有する。蛍光変換層および/またはカラーフィルター層は、必要に応じて、二層以上であってもよい。

【0027】本発明の有機 EL カラーディスプレイは、発光した光を蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を通して基板側から取り出すので、基板材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。

【0028】有機 EL 構造体は、通常、発光色が青緑色で、波長帯域の極大波長は 400 ~ 550 nm 程度である。なお、発光ピークは 2 つ以上であってもかまわない。

【0029】本発明の有機 EL カラーディスプレイは、緑および青色発光部は、青緑色発光の有機 EL 構造体と、緑色透過層または青色透過層との組み合わせにより得られる。赤色発光部は、青緑色発光の有機 EL 構造体と、この有機 EL 構造体の青緑発光を赤色に近い波長に変換する蛍光変換層と、赤色透過層との組み合わせにより得ることができる。つまり、青緑色発光で不足する赤色方向の波長の光を蛍光変換フィルターで補うことにより、単一発光色の発光層のみで、カラーディスプレイを得ることができる。

【0030】青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層とにはカラーフィルターを用いることが好ましい。カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機 EL 素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合 560 nm 以上の波長の光および 480 nm 以下の波長の光であり、青の場合 490 nm 以上の波長の光であり、赤の場合 580 nm 以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、NTSC 標準、あるいは現行の CRT の色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製の BM-7、SR-1 等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μm 程度とすればよい。

【0031】また、誘導体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0032】本発明の蛍光変換層は、EL 発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0033】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL 発光波長域に吸収が強いことが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が 580 ~ 630 nm である蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

【0034】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィ、印刷等で微細なパターンニングができるようなものが好ましい。また、陽電極である ITO、IZO の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0035】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0036】このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、CIE 色度座標において好ましい x、y 値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μm 程度とすればよい。

【0037】次に、本発明の有機 EL カラーディスプレイを構成する有機 EL 構造体について説明する。有機 EL 構造体は、図 1 に示したように、バリヤー層上に積層される。その構成の一例を図 2 に示す。図 2 に示される有機 EL 構造体は、透明電極である陽電極 21、正孔注入層 22、正孔輸送層 23、発光層 24、電子注入輸送層 25、陰電極 26 を順次有する。

【0038】本発明の有機 EL 構造体は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば、電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、正孔注入輸送層と発光層とを混合してもよい。

【0039】陰電極および陽電極は蒸着法やスパッタ法等により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができる。これらの膜は、それぞれ、必要に応じてマスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。

【0040】陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行うために、低仕事関数の物質として、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr 等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む 2

成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Ag・Mg (Ag: 1~20at%)、Al・Li (Li: 0.3~14at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 5~20at%) 等が好ましい。

【0041】また、陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするべく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とするべくよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は100~500nm程度とするべくよい。

【0042】電極成膜後に、陰電極の構成材料成分の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上、あるいは／およびAl等の金属材料、SiO_x等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。この保護膜は、透明でも不透明であってもよい。水分や酸素、あるいは有機溶媒の進入を防止するため、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜の形成方法については特に限定するものではなく、蒸着等でもよいが、スパッタ法で成膜すれば陰電極との連続成膜が可能である。このような保護膜を設けることにより、陰電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

【0043】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0044】次に、本発明の有機EL構造体に設けられる有機物層について述べる。

【0045】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には電子-正孔両キャリアーに対して、安定で、かつ蛍光強度の強い化合物を用いることが好ましい。

【0046】正孔注入層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能を有し、正孔輸送層は、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電荷注入層、電荷輸送層とも称される。

【0047】電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに設けられ、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。

【0048】正孔注入層、正孔輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0049】なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ

層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0050】発光層の厚さ、正孔注入層と正孔輸送層とを併せた厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~100nm程度とすることが好ましい。

【0051】正孔注入層、正孔輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。正孔注入層、正孔輸送層の厚さ、および、電子注入層と電子輸送層とを分ける場合のそれぞれの厚さは、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で100nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0052】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0053】本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム〔Alq3〕等の金属錯体色素、特開平6-110569号公報（フェニルアントラセン誘導体）、同6-114456号公報（テトラアールエテン誘導体）、特開平6-100857号公報、同特開平2-247278号公報等に開示されているような青緑色発光材料が挙げられる。その他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。発光層の形成には、これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0054】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0055】上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備えたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用すること

が好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0056】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0057】また、正孔注入層・正孔輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物（テトラアリールジアミンないしテトラフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0058】正孔輸送層と正孔注入層は、上記の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるとときも同様である。このような積層順にすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。正孔注入層・正孔輸送層も、

発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0059】本発明において、陽電極として用いられる透明電極は、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるように陽電極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、ZnO、SnO₂、In₂O₃などを陽電極に用いることが好ましい。また、陽電極の厚さは10~500nm程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましい

ものとして、10~30Ω/□（膜厚50~300nm）のITOが挙げられる。実際に使用する場合には、ITO等の陽電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

【0060】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0061】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0062】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0063】本発明の有機EL構造体は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、5~20V程度とされる。

【0064】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0065】＜実施例1＞コーニング社製7059ガラス基板上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光、青は490nm以上の波長の光、赤は580nm以下の波長の光であるものを用い、蛍光変換層として、蛍光スペクトルの発光極大波長λ_{max}が610nm、半値幅が70nmである、BAS F社製のルモーゲンと富士ハント社製のCT-1とを混合したものを用いて、パターン形成した。

【0066】その上に、アクリル樹脂を5μmの厚さに塗布し、150℃に加熱して熱硬化し、有機層を形成した。

【0067】次に、ターゲットにSiO₂を用い、RFスパッタ法で、バリヤー層を、成膜速度10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccmで、成膜中の圧力は0.5Paとした。また、温度は室温で、投入電力は周波数13.56MHz

で500W、基板・ターゲット間は5cmであった。成膜したバリアー層の組成は $\text{SiO}_{2.01}$ であった。バリアー層の波長632nmにおける屈折率は1.45であった。

【0068】次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり $100 \times 100 \mu\text{m}$ ）を構成するよう成膜、パターンニングした。そして、パターンニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃洗浄を行った。

【0069】次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下まで減圧した。そして、4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDA）を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

【0070】次に、減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0071】次に、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。これら有機層の全体の厚みは130nmであった。

【0072】次いで、このEL素子基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、Ag・Mgをターゲットとし*

て、DCスパッタ法により、陰電極を成膜速度10nm/minで、150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧は1Paとした。また、投入電力は100W、基板・ターゲット間は8cmであった。

【0073】さらに、減圧を保ったまま、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl保護層を200nmの厚さに成膜した。このとき、スパッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0074】このようにして作製した有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。有機EL構造体は、8.5V、450cd/cm²の緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{nm}$ ）の発光が確認できた。青色発光部は、輝度171cd/cm²で、色座標が $x = 0.129$, $y = 0.105$ 、緑色発光部は、輝度310cd/cm²で、色座標が $x = 0.340$, $y = 0.625$ 、赤色発光部は、輝度75cd/cm²で、色座標が $x = 0.649$, $y = 0.338$ の発光色が得られた。

【0075】次いで、この有機ELカラーディスプレイを、大気中、温度85℃で100時間保存した後、10mA/cm²の一定電流密度で駆動させ、非発光面積の拡大を測定した。結果を表1に示す。画素は $100 \times 100 \mu\text{m}$ であり、縮小した発光部分の一边と元々の画素の一边との間隔で非発光部の拡大を示す。

【0076】

【表1】

| 試料 No. | SiO_x x | 屈折率 n | 非発光部(発光部分と画素との間隔) (μm) |
|--------|---------------------|-------|--|
| 本発明 1 | 2.01 | 1.45 | <5 |
| 本発明 2 | 1.95 | 1.47 | <5 |
| 比較例 1 | - | - | 発光せず |
| 比較例 2 | 2.23 | 1.38 | 30 |

【0077】＜実施例2＞バリアー層の組成が $\text{SiO}_{1.95}$ 、波長632nmにおける屈折率が1.47にした他は、実施例1と同様にして有機ELカラーディスプレイを得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0078】＜比較例1＞バリアー層を成膜しなかった他は、実施例1と同様にして有機ELカラーディスプレイを得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0079】＜比較例2＞バリアー層の組成が $\text{SiO}_{2.23}$ 、波長632nmにおける屈折率が1.38にした他は、実施例1と同様にして有機ELカラーディスプレイを得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0080】表1から明らかなように、本発明の有機ELカラーディスプレイは、非発光面積が比較例のものよりも小さく、保存性、信頼性に優れていることがわかる。

【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明により、信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの有機ELカラーディスプレイを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機ELカラーディスプレイの構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL構造体の構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

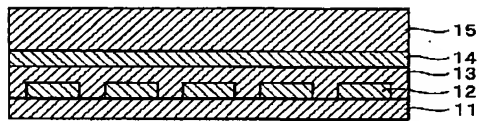
(8)

特開平 1 1 - 2 6 0 5 6 2

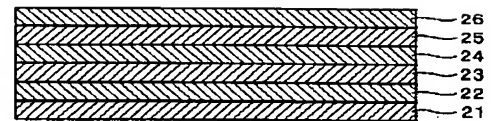
- 13
- 1 1 基板
 - 1 2 蛍光変換層および／またはカラーフィルター層
 - 1 3 有機層
 - 1 4 バリヤー層
 - 1 5 有機 E L 構造体
 - 2 1 陽電極

- 14
- 2 2 正孔注入層
 - 2 3 正孔輸送層
 - 2 4 発光層
 - 2 5 電子注入輸送層
 - 2 6 陰電極

【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.